



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80568

Tsutomu SHOKI

Appln. No.: 10/802,886

Group Art Unit: 2872

Confirmation No.: 5197

Examiner: Not yet assigned

Filed: March 18, 2004

For: METHOD OF PRODUCING A REFLECTIVE MASK AND METHOD OF PRODUCING A SEMICONDUCTOR DEVICE

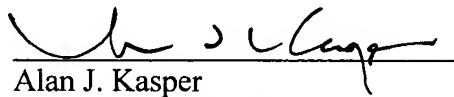
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Alan J. Kasper  
Registration No. 25,426

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE  
**23373**  
CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-074897

Date: June 30, 2004

Inventor's name: Tsutomu SHOKI  
Title: Method of producing a reflective mask and  
method of producing a semiconductor device  
Application No.: 10/802,886  
Filed: May 18, 2004  
Group Art Unit: 2872  
SUGHRUE Reference No.: Q80568  
SUGHRUE Telephone No.: 202-293-7060

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月19日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-074897  
Application Number:

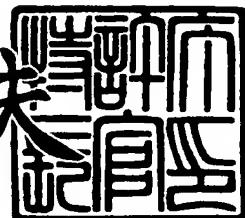
[ST. 10/C] : [JP 2003-074897]

出願人 HOYA株式会社  
Applicant(s):

2004年 3月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3024706

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P20080

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 1/08

H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社

内

【氏名】 笑喜 勉

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

【氏名又は名称】 HOYA株式会社

【代理人】

【識別番号】 100113343

【弁理士】

【氏名又は名称】 大塚 武史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 154299

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射型マスクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、該基板上に形成され、露光光を反射する反射多層膜と、露光光の非反射領域を形成するために前記反射多層膜上にパターン状に形成された少なくとも一層の層を有する反射型マスクの製造方法であって、

(a) 前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成された層にパターンを形成する工程と、  
(b) 上記 (a) の工程を施すことにより、露出する反射多層膜上に堆積された前記パターン形成に伴う反応生成物を除去する工程と  
を有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

【請求項 2】 基板と、該基板上に形成され、露光光を反射する反射多層膜と、露光光の非反射領域を形成するために前記反射多層膜上にパターン状に形成された少なくとも一層の層を有する反射型マスクの製造方法であって、

(a) 前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成された層に、酸素を含むプラズマプロセスを用いてパターンを形成する工程と、  
(b) 上記 (a) の工程を施すことにより、露出する反射多層膜上に堆積された、前記反射多層膜の最上層を構成する成分を含む酸化物を除去する工程と  
を有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

【請求項 3】 前記露光光の非反射領域を形成するパターン状の層が、露光光を吸収する吸収体層と、該吸収体層にパターンを形成する際の環境に対して耐性を有する材料からなるバッファー層との積層膜からなり、該積層膜は前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成され、前記 (a) の工程においてパターン形成される層がバッファー層であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の反射型マスクの製造方法。

【請求項 4】 前記 (b) の工程を、酸化物層が形成された反射多層膜表面をフッ化水素酸を含む溶液に接触させることにより行うことを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の反射型マスクの製造方法。

【請求項 5】 前記 (b) の工程を、酸化物層が形成された反射多層膜表面をフ

ツ素を含むプラズマに接触させることにより行うことを特徴とする請求項2又は3記載の反射型マスクの製造方法

【請求項6】前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成された層がCr又はRuを主成分とする材料で形成されていることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の反射型マスクの製造方法。

【請求項7】前記反射多層膜が、MoとSiとの交互積層膜であり、最上層がSi単体又はSiを主成分とする層であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の反射型マスクの製造方法。

【請求項8】前記露光光の非反射領域を形成するパターン状の層が、Taを主成分とする材料からなる層を有することを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の反射型マスクの製造方法。

【請求項9】基板と、該基板上に形成され、露光光を反射する反射多層膜と、露光光の非反射領域を形成するために前記反射多層膜上にパターン状に形成された少なくとも一層の層を有する反射型マスクの製造方法であって、

前記反射多層膜上に、反射多層膜の最上層を構成する成分を含む酸化物の堆積を生ずる工程と、

堆積した酸化物を前記反射多層膜上から除去する工程と  
を有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造等に使用される光露光に用いる、露光用反射型マスクの製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、半導体産業において、半導体デバイスの微細化に伴い、EUV (Extreme Ultra Violet) 光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィが有望視されている。なお、ここで、EUV光とは、軟X線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2～100 nm程度の光のことである。この、EUVリソグ

ラフィにおいて用いられるマスクとしては、たとえば下記特許文献1に記載された露光用反射型マスクが提案されている。

このような反射型マスクは、基板上に露光光を反射する反射多層膜が形成され、反射多層膜上にバッファー層が形成され、さらにバッファー層上に露光光を吸収する吸収膜がパターン状に形成されたものである。露光機において反射型マスクに入射した光は、吸収膜のある部分では吸収され、吸収膜のない部分では反射多層膜により反射された像が反射光学系を通して半導体基板上に転写される。ここで、バッファー層は、マスクの製造工程において、ドライエッチングなどを用いて吸収膜のパターンを形成する際に、反射多層膜を保護するために形成されるものである。マスクの反射領域上（吸収膜のパターンが形成されない部分）に形成されたバッファー層は、露光光の反射率を上げるために通常、吸収膜のパターン形成後に除去され、反射多層膜を露出させる。

上記反射多層膜としては、例えば13～14nmのEUV光を反射するものとして、数nmの厚さのMoとSiを交互に積層させたものが知られている。

また、上記バッファー層の材料としては、吸収膜とのエッチング選択比が大きく、平滑な材料であることが好ましく、このような材料として、Crを主成分とする材料が知られている（下記特許文献2参照）。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開平8-213303号公報

#### 【特許文献2】

特開2002-319542号公報

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述したMoとSiの交互積層膜である反射多層膜では、Moが酸化しやすいため、通常、保護のために、Si層が最上層に形成される。従って、バッファー層は、Si層の上に形成されることになる。バッファー層に例えばCrを主成分とする材料を使用し、塩素と酸素を含むガスでエッチングすると、このSi層とのエッチング選択比は20以上取ることができ、Si層は殆ど膜厚減

少することなく、バッファー層にパターンを形成することができるためこれらは好ましい組み合わせである。

しかしながら、本発明者の検討によると、この方法においては、バッファー層の除去後に、反射多層膜の最上層である Si 層の表面に薄い酸化物の堆積が生じていることが判明した。これは、バッファー層の除去時に酸素を含むプラズマを用いるため、反射多層膜表面の Si 層との間で反応を起こしたものと考えられる。更には、この酸化物が反射多層膜の反射率の低下の問題を招くことが判明した。堆積する酸化物の膜厚は、エッチング条件などによって異なるが、およそ 2 nm 程度であることが、低角 X 線回折法などで確認され、反射率は 3 % 程度低下することが判明した。

従来は、このような酸化物堆積の現象とそれによる反射多層膜の反射率低下の問題は知られておらず、よって対策も何ら行われていなかった。

従って、本発明は、マスク製造過程で反射多層膜表面に生成した酸化物等の堆積に由来する反射率の低下を防止することができる反射型マスクの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するべく、鋭意検討の結果、以下の構成を有する発明を完成した。

(構成 1) 基板と、該基板上に形成され、露光光を反射する反射多層膜と、露光光の非反射領域を形成するために前記反射多層膜上にパターン状に形成された少なくとも一層の層を有する反射型マスクの製造方法であって、(a) 前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成された層にパターンを形成する工程と、(b) 上記 (a) の工程を施すことにより、露出する反射多層膜上に堆積された前記パターン形成に伴う反応生成物を除去する工程とを有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

(構成 2) 基板と、該基板上に形成され、露光光を反射する反射多層膜と、露光光の非反射領域を形成するために前記反射多層膜上にパターン状に形成された少なくとも一層の層を有する反射型マスクの製造方法であって、(a) 前記反射多

層膜の最上層の上に隣接して形成された層に、酸素を含むプラズマプロセスを用いてパターンを形成する工程と、(b) 上記(a)の工程を施すことにより、露出する反射多層膜上に堆積された、前記反射多層膜の最上層を構成する成分を含む酸化物を除去する工程とを有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

(構成3) 前記露光光の非反射領域を形成するパターン状の層が、露光光を吸収する吸収体層と、該吸収体層にパターンを形成する際の環境に対して耐性を有する材料からなるバッファー層との積層膜からなり、該積層膜は前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成され、前記(a)の工程においてパターン形成される層がバッファー層であることを特徴とする構成1又は2記載の反射型マスクの製造方法。

#### 【0006】

(構成4) 前記(b)の工程を、酸化物層が形成された反射多層膜表面をフッ化水素酸を含む溶液に接触させることにより行うことを行なうことを特徴とする構成2又は3記載の反射型マスクの製造方法。

(構成5) 前記(b)の工程を、酸化物層が形成された反射多層膜表面をフッ素を含むプラズマに接触させることにより行うことを行なうことを特徴とする構成2又は3記載の反射型マスクの製造方法

(構成6) 前記反射多層膜の最上層の上に隣接して形成された層がCr又はRuを主成分とする材料で形成されていることを特徴とする構成1乃至3の何れかに記載の反射型マスクの製造方法。

(構成7) 前記反射多層膜が、MoとSiとの交互積層膜であり、最上層がSi単体又はSiを主成分とする層であることを特徴とする構成1乃至6の何れかに記載の反射型マスクの製造方法。

(構成8) 前記露光光の非反射領域を形成するパターン状の層が、Taを主成分とする材料からなる層を有することを行なうことを特徴とする構成1乃至3の何れかに記載の反射型マスクの製造方法。

(構成9) 基板と、該基板上に形成され、露光光を反射する反射多層膜と、露光光の非反射領域を形成するために前記反射多層膜上にパターン状に形成された少なくとも一層の層を有する反射型マスクの製造方法であって、前記反射多層膜上

に、反射多層膜の最上層を構成する成分を含む酸化物の堆積を生ずる工程と、堆積した酸化物を前記反射多層膜上から除去する工程とを有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る反射型マスクの製造方法の実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る反射型マスクを製造する工程を示す概略断面図である。

本発明に係る反射型マスクの製造に用いる反射型マスクブランクス10は、図1(a)に示すように、基板1上に順次、反射多層膜2、バッファー層3、及び吸収体層4の各層が形成された構造をしている。図1は、この反射型マスクブランクス10の吸収体層4及びバッファー層3にパターンを形成することによって、本発明に係わる反射型マスク20を製造する工程を示したものである。

まず、図1(a)に示す反射型マスクブランクス10について説明する。

本実施の形態の反射型マスクブランクス10は、上記のように、基板1上に、反射多層膜2、バッファー層3、吸収体層4を順次形成したものである。

### 【0008】

基板1としては、露光時の熱によるパターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、より好ましくは $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましい。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、アモルファスガラス、セラミック、金属の何れでも使用できる。例えばアモルファスガラスであれば、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラス、石英ガラス、結晶化ガラスであれば、 $\beta$ 石英固溶体を析出した結晶化ガラス等を用いることが出来る。金属基板の例としては、インバー合金( $\text{Fe-Ni}$ 系合金)などが挙げられる。

また、基板1は、高い反射率及び転写精度を得るために、高い平滑性と平坦性を備えた基板が好ましい。特に、 $0.2 \text{ nm RMS}$ 以下の平滑な表面( $10 \mu\text{m}$ 角エリアでの平滑性)と、 $100 \text{ nm}$ 以下の平坦度( $142 \text{ mm}$ 角エリアでの平坦度)を有することが好ましい。また、基板1は、その上に形成される膜の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、

65 GPa 以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

なお、上記の平滑性を示す単位 Rms は、二乗平均平方根粗さであり、原子間力顕微鏡で測定することができる。また上記の平坦度は、TIR (Total Indicated Reading) で示される表面の反り (変形量) を表す値で、基板表面を基準として最小自乗法で定められる平面を焦平面とし、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。

#### 【0009】

次に、反射多層膜 2 について説明すると、該反射多層膜 2 は、屈折率の異なる元素が周期的に積層された多層膜が用いられる。一般的には、重元素又はその化合物の薄膜と、軽元素又はその化合物の薄膜とが交互に 40 周期程度積層された多層膜が用いられる。

例えば、波長 13 ~ 14 nm の EUV 光に対する反射多層膜としては、Mo と Si を交互に 40 周期程度積層した Mo / Si 周期積層膜が好ましく用いられる。その他に、EUV 光の領域で使用される反射多層膜として、Ru / Si 周期多層膜、Mo 化合物 / Si 化合物周期多層膜、Si / Nb 周期多層膜、Si / Mo / Ru 周期多層膜、Si / Mo / Ru / Mo 周期多層膜、Si / Ru / Mo / Ru 周期多層膜などがある。露光波長により、材質を適宜選択すればよい。

本発明では、反射多層膜 2 の最上層は、周期積層膜を構成する一層であってもよく、又、周期積層膜の上に設けられた反射多層膜を保護するための保護膜であっても良い。すなわち、パターン状に形成された露光光の非反射領域を形成する層の下側に隣接し、基板上の所定領域に連続的に設けられて、マスクの反射領域の表面を形成している層である。

#### 【0010】

たとえば本実施の形態では、反射多層膜の最上層は、Si を主成分とする層である。この Si を主成分とする層は、Si 単体以外に、Si と B や N などの不純物元素を含んでいるもの、Si の酸化物等の Si 化合物である。

反射多層膜 2 は、DC マグнетロンスパッタ法や、イオンビームデポジション法などにより、各層を成膜することにより形成できる。上述した Mo / Si 周期

多層膜の場合、DCマグнетロンスパッタ法により、まずSiターゲットを用いてArガス雰囲気で厚さ数nm程度のSi膜を成膜し、その後Moターゲットを用いてArガス雰囲気で厚さ数nm程度のMo膜を成膜し、これを一周期として、30～60周期積層した後、最後にSi膜を形成すればよい。

### 【0011】

次に、前記バッファー層3は、吸収体層4にパターンを形成する際に、反射多層膜2を保護するものである。従って、吸収体層4のパターン形成及び修正時の環境に耐性を有するものから選択される。本実施の形態のバッファー層は、酸素を含むプラズマプロセスを用いてパターンが形成可能なものである。

その種の材料のうち、Crを主成分とする材料は、膜の平滑性に優れるので好ましい。またSiとのエッチング選択比が高く、反射多層膜の最上層のSiを主成分とする膜を殆ど減少させること無くパターニングできるため好ましい。

Crを主成分とする材料は、Cr単体の金属又はCr合金を含む。表面の平滑性は、Crを主成分とする材料の結晶状態を微結晶或いはアモルファスとすることでより優れたものとなる。

Crを主成分とする材料としては、窒化クロム以外に、CrとC、又はOを含む材料等を用いる事が出来る。窒素を含むことで平滑性に優れ、炭素の添加でドライエッチング耐性が向上し、酸素の添加で膜の低応力化が出来るという特徴をそれぞれ有する。

又、酸素プラズマを含むプロセスでエッチング可能なバッファー層としては、他にRuを主成分とする材料等が挙げられる。Ruを主成分とする材料としては、Ru単体以外に、Ruの合金、窒化ルテニウム（RuN）等が挙げられる。

このバッファー層3は、DCスパッタ、RFスパッタ法以外に、イオンビームスパッタ等のスパッタ法で反射多層膜上に形成することができる。

### 【0012】

次に、前記吸収体層4は、露光光であるEUV光を吸収する機能を有する。

本実施の形態の吸収体層4としては、タンタル（Ta）を主成分とする材料を好ましく用いることができる。ここで、Taを主成分とするとは、成分中の金属元素のうち、最も組成比の大きい金属がTaであるという意味である。Taを主

成分とする材料は、通常、金属単体又はその合金である。このような吸収体層の結晶状態は、平滑性、平坦性の点から、アモルファス状又は微結晶の構造を有しているものが好ましい。

Taを主成分とする材料としては、Ta単体、TaとBを含む材料、TaとNを含む材料、TaとBを含み、更にOとNの少なくとも何れかを含む材料、TaとSiを含む材料、TaとSiとNを含む材料、TaとGeを含む材料、TaとGeとNを含む材料、等を用いることが出来る。TaにBやSi、Ge等を加えることにより、アモルファス状の材料が容易に得られ、平滑性を向上させることができる。また、TaにNやOを加えれば、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることが出来るという効果が得られる。

### 【0013】

この中でも特に好ましい材料として、例えば、TaとBを含む材料（組成比Ta/Bが8.5/1.5～7.5/2.5の範囲である）、TaとBとNを含む材料（Nが5～30at%であり、残りの成分を100とした時、Bが10～30at%）が挙げられる。これらの材料の場合、容易に微結晶或いはアモルファス構造を得ることが出来、良好な平滑性と平坦性が得られる。

このようなTaを主成分とする吸収体層は、マグнетロンスパッタリングなどのスパッタ法で形成するのが好ましい。例えば、TaBN膜の場合、タンタルとホウ素を含むターゲットを用い、窒素を添加したアルゴンガスを用いたスパッタリング法で成膜することができる。スパッタ法で形成した場合には、スパッタターゲットに投入するパワーや投入ガス圧力を変化させることにより、容易に内部応力を制御できる。また、室温程度の低温での形成が可能であるので、反射多層膜等への熱の影響を少なくすることが出来る。

Taを主成分とする材料以外では、例えば、WN、TiN、Ti等の材料が挙げられる。

なお、吸収体層4は、複数層の積層構造としてもよい。

吸収体層4の膜厚は、露光光であるEUV光が十分に吸収できる厚みであれば良いが、通常30～100nm程度である。

### 【0014】

本実施の形態に係る反射型マスクブランクス10は以上の如く構成されている。

次に、図1（b）に示すように、反射型マスクブランクス10の吸収体層4に、所定のパターンを形成する。まず、吸収体層4上にレジスト層を形成し、電子線描画や光露光などを行って現像し、レジストパターンを形成する。次に、レジストパターンをマスクとして、吸収体層4にパターン4aを形成する（図1（b）参照）。Taを主成分とする吸収体層4であれば、塩素ガスによるドライエッチングでのパターン形成が行える。

このような吸収体層4へのパターン形成工程において、バッファー層3は、反射多層膜2の保護膜の役割を有する。本実施の形態では、バッファー層3にクロムを主成分とする膜を用いることにより、Ta系の吸収体層4の塩素ガスエッチングに対し、20倍以上の耐性を有する。そのため、吸収体層4へのパターン形成後も、バッファー層3は十分な厚さを残存している。また、必要に応じて、パターン形成後、上記レジストパターンを除去する。

#### 【0015】

次に、図1（c）に示すように、バッファー層3へのパターン3a形成を行う。

すなわち、吸収体層4のパターン形成で露出したバッファー層3を吸収体層4のパターン4aに従って除去する。Crを主成分とするバッファー層3の場合、酸素と塩素を含むガスを用いて、ドライエッチングにより除去を行い、反射多層膜2を露出させる。これは、酸素を用いたプラズマプロセスに該当する。

このとき、下地となる反射多層膜2の最上層のSi層とバッファー層3との間では、このガスに対して20倍以上のエッチング選択比が得られるため、Si層は殆どエッチングされないが、露出したSi層の表面に、数nm程度の厚みの酸化物の層5が形成される。この酸化物の層5は、反射多層膜2の最上層のSiと、エッチングガス中に含まれる酸素プラズマが反応して堆積されたものと推察される。

#### 【0016】

次に、バッファー層3へのパターン形成により露出した反射多層膜の表面から

、堆積した酸化物の層5を除去するための処理を行う。

その方法1としては、露出した反射多層膜表面をフッ化水素酸(HF)を含む溶液に接触させる。フッ化水素酸水溶液を用いる場合、その濃度は0.1~2%が好ましい。濃度が高すぎるとエッチング速度が速すぎて、エッチング量の制御が困難であり、下地の反射多層膜最上層のSiを主成分とする層にダメージを与える恐れがある。一方、濃度が低すぎると、十分に酸化物が除去できない。具体的な方法は、反射多層膜表面が露出した側の面全体を所定時間、所定温度で液中に浸漬して保持する。HF濃度や液量にも依存するが、例えば、2nm程度の厚さの堆積物が反射多層膜最上層の上に形成されている場合、0.4%の濃度のHF水溶液で、室温で60秒程度の処理を行えばよい。

#### 【0017】

また、その方法2としては、露出した反射多層膜表面をフッ素を含むガスによるプラズマに接触させる。フッ素を含むガスとしては、SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>等を用いることができる。フッ素を含むガスによるプラズマは、反応性イオンエッチング(RIE)法を用いることで発生させることができる。露出した反射多層膜表面をこのようなプラズマに接触させ、所定温度で、所定時間保持する。プラズマの種類にもよるが、例えば、2nm程度の厚さの堆積物が反射多層膜最上層の上に形成されている場合、基板温度20℃、ガス圧0.5Pa、RFバイアス100Wとして、SF<sub>6</sub>のRIEで30秒程度の処理となる。プラズマとの接触は、基板を置いた反応室内で、プラズマを発生させる等の方法で行うことができる。

なお、何れの方法においても、下地の反射多層膜の最上層を侵食せずに、堆積物が除去できるように、処理の条件を調整する。

#### 【0018】

以上のようにして、図1(d)に示すように、反射多層膜上に堆積された酸化物の層5が除去された本実施の形態の反射型マスク20が得られる。

このように本発明の反射型マスクの製造方法によれば、その製造過程において反射多層膜表面に生成した酸化物等の反応生成物の堆積に起因する反射率の低下を防止することができる。

以上の本実施の形態では、反射多層膜上にバッファー層を備えた構造の反射型マスクについて説明したが、反射型多層膜の上にバッファー層以外の保護層や他の機能膜を備えた構造の反射型マスクについても本発明の製造方法を適用でき、また、反射多層膜上にバッファー層を有せず、直接吸収体層が形成され、該吸収体層にパターンを形成することにより反射型マスクを製造する場合にも本発明は適用が可能である。

また、使用する各層の材料には限定されず、要するに、反射多層膜上の層のパターニングに伴い、露出する反射多層膜上に酸化物等の堆積層の発生を伴う場合には、本発明を適用できる。

また、上記の実施の形態では、バッファー層へのパターン形成によって反射多層膜上に生じた堆積物を除去する例で説明したが、バッファー層へのパターン形成に限らず、反射型マスクの製造・使用等にあたって、反射多層膜上に生じた堆積物に対しても同様に適用することができる。例えば、洗浄工程や、大気中への放置、もしくはEUV光による露光等により反射多層膜上に酸化物等の堆積物を生じた場合においても、同様に堆積物の除去を行うことができる。

なお、上述した本発明に係る反射型マスクは、EUV光（波長0.2～1.0nm程度）を露光光として用いた場合に特に好適であるが、他の波長の光に対しても適宜用いることができる。

### 【0019】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、説明の便宜上、図1における符号を適宜使用する。

#### （実施例1）

ガラス基板として、外形6インチ角、厚さが6.3mmの低膨張のSiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub>系のガラス基板を用いた。また、このガラス基板は、機械研磨により、0.12nmRmsの平滑な表面と100nm以下の平坦度とした。

次に、上記基板1上に反射多層膜2を形成した。反射多層膜は波長13～14nmの露光光を想定して、MoとSiの積層膜とした。DCマグネットロンスパッタ法により、まずSiターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでSi膜を4.2nm成膜し、その後、Moターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでM

o膜を2.8nm成膜し、これを1周期として、40周期積層した後、最後にSi膜を11nm成膜する。

ここで反射多層膜上の表面粗さは0.12nmRmsであった。得られた反射多層膜付き基板について、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、65%と良好な反射特性を有していた。

### 【0020】

次に、反射多層膜2上にバッファー層3を形成した。バッファー層は、窒化クロム膜を20nmの厚さに形成した。Crターゲットを用いて、スパッタガスとして、ArとN<sub>2</sub>の混合ガスを用いて、DCマグнетロンスパッタ法によって成膜した。

成膜されたCrN<sub>x</sub>膜において、N<sub>2</sub>の濃度は10%とした(X=0.1)。

次に、CrN<sub>x</sub>膜より構成されるバッファー層3の上に、吸収体層4として、TaとBとNを含む材料を70nmの厚さで成膜した。Ta及びBを含むターゲットを用いて、Arに窒素を10%、酸素を40%添加して、DCマグネットロンスパッタ法によって成膜した。

成膜されたTaBN膜において、Bは0.1、Nは0.1、Oは0.4であった。

### 【0021】

次に、この得られたEUV用反射型マスクブランクスを用いて、デザインルールが0.07μmの16Gbit-DRAM用のパターンを有するEUV用反射型マスクを次の方法により作製した。

まず、上記反射型マスクブランクス上にEBレジストをコートし、EB描画と現像によりレジストパターンを形成した。

このレジストパターンをマスクとして、吸収体層を塩素を用いてドライエッチングし、吸収体層にパターンを形成した。

さらに、窒化クロムからなるバッファー層を塩素と酸素の混合ガスを用いて、吸収体層のパターンに従ってドライエッチングにより除去し、反射多層膜を露出させた。

窒化クロムバッファー層へのパターン形成後、露出した反射多層膜の表面を低

角X線回折の方法で観察したところ、Siの酸化物の層が2nmの厚さで堆積している事が分かった。又、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、反射領域における反射率は、62%まで低下していた。

そこで、露出した反射多層膜表面を、0.2%のフッ化水素酸(HF)に室温で2分間浸漬し、堆積したSiの酸化物の層を除去した。この処理により、Siの酸化物の層は完全に除去され、本実施例の反射型マスクが得られた。

### 【0022】

得られた反射型マスクに対し、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、65%と当初の反射率を確保する事が出来た。

こうして得られた反射型マスクの、吸収体層のパターン4aのエッジラフネスは十分に小さく、図2に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、十分な露光特性を有していることを確認した。

なおここで、図2に示すパターン転写装置により、反射型マスク20を用いてレジスト付き半導体基板(シリコンウエハ)にEUV光によってパターンを転写する方法を説明する。

反射型マスク20を搭載したパターン転写装置50は、レーザープラズマX線源31、反射型マスク20、縮小光学系32等から概略構成される。縮小光学系32は、X線反射ミラーを用いている。縮小光学系32により、反射型マスク20で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。尚、露光波長として13~14nmの波長帯を使用するので、光路が真空中になるように予め設定した。

### 【0023】

このような状態で、レーザープラズマX線源31から得られたEUV光を反射型マスク20に入射し、ここで反射された光を縮小光学系32を通してシリコンウエハ33上に転写した。

反射型マスク20に入射した光は、吸収体パターン4aのある部分では、吸収体層に吸収されて反射されず、一方、吸収体パターン4aのない部分に入射した光は反射多層膜2により反射される。このようにして、反射型マスク20から反

射される光により形成される像が縮小光学系32に入射する。縮小光学系32を経由した露光光は、シリコンウェハ33上のレジスト層に転写パターンを露光する。そして、この露光済レジスト層を現像することによってシリコンウェハ33上にレジストパターンを形成した。

以上のようにして半導体基板上へのパターン転写を行った結果、本実施例のEUV用反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

#### 【0024】

##### (実施例2)

実施例1と同様にして、反射型マスクブランクスを製造し、この反射型マスクブランクスの吸収体層及びバッファー層にパターンを形成した。

実施例1と同様、塗化クロムからなるバッファー層へのパターン形成後、露出した反射多層膜上に、Siの酸化物の堆積が観察された。

そこで、本実施例では、SF<sub>6</sub>ガスを用いて、反応性イオンエッチング法にてプラズマを発生させ、反射多層膜表面を1分間プラズマ処理した。

プラズマ処理後の反射多層膜表面からは、Siの酸化物が除去され、本実施例の反射型マスクが得られた。

得られた反射型マスクに対し、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、65%と良好な反射特性を有していた。

また、得られた反射型マスクの、吸収体層のパターンのエッジラフネスは十分に小さく、実施例1と同様に、図2に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、十分な露光特性を有していることを確認した。そして、本実施例のEUVマスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることを確認した。

#### 【0025】

##### (実施例3)

本実施例では、バッファー層として、Ruを30nmの厚さで成膜した以外は、実施例1と同様にして、反射型マスクを製造した。

なお、Ruからなるバッファー層の形成は、DCマグнетロンスパッタ法によ

り、Ruターゲットを使用し、Arガスをスパッタガスとして行った。又、このバッファー層へのパターニングは、塩素と酸素を含むガスを用いたプラズマプロセスによるドライエッチングで行った。

バッファー層へのパターン形成後、露出した反射多層膜上には、Siの酸化物が2.5nmの厚さに堆積していた。

そこで、実施例1と同様の条件でHF水溶液処理を行ない、この堆積物を除去し、反射型マスクを得た。

また、上と同様にバッファー層へのパターン形成後、実施例2と同様の条件でプラズマ処理を行った場合も、同様にSiの酸化物の除去を行えた。

このようにHF水溶液処理或いはフッ素を含むプラズマ処理を行った本実施例の反射型マスクにおいて、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、いずれも65%と良好な反射特性を有していた。

また、得られた反射型マスクの、吸収体層のパターンのエッジラフネスは十分に小さく、図2に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、十分な露光特性を有していることを確認した。そして、本実施例のEUVマスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることを確認した。

## 【0026】

### (実施例4)

本実施例では、バッファー層を使用せずに、反射多層膜上に直接吸収体パターンを有する構造の反射型マスクを製造した。

まず、実施例1と同様にして、ガラス基板上に反射多層膜を形成した。

次に、この反射多層膜上に、吸収体層として、CrNO(クロムの酸窒化物)を100nmの厚さで成膜した。Crターゲットを用いて、Arに窒素を20%、酸素を20%添加して、DCマグネットロンスパッタ法によって成膜した。成膜されたCrNO膜において、Nは0.2、Oは0.2であった。

次に、この得られた反射型マスクブランクスを用いて、実施例1と同様に、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを有する反射型マスクを作製した。

まず、上記反射型マスクブランクス上にレジストパターンを形成後、このレジストパターンをマスクとして、CrNOからなる吸収体層を酸素と塩素の混合ガスを用いてドライエッチングし、吸収体層にパターンを形成した。その後、上記レジストパターンを除去した。

### 【0027】

吸収体層へのパターン形成後、露出した反射多層膜の表面を低角X線回折の方法で観察したところ、Siの酸化物の層が3nmの厚さで堆積している事が分かった。又、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、反射領域における反射率は、初期値の65%に対し、61%まで低下していた。

そこで、露出した反射多層膜表面を、0.2%のフッ化水素酸(HF)に室温で1分間浸漬し、堆積したSiの酸化物の層を除去した。

また、上と同様に吸収体層へのパターン形成後、SF<sub>6</sub>ガスを用いたプラズマ処理を0.5分行った場合も、同様にSiの酸化物の除去を行えた。

このようにHF水溶液処理或いはフッ素を含むプラズマ処理を行った本実施例の反射型マスクについて、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、いずれも65%と良好な反射特性を有していた。

また、得られた反射型マスクの、吸収体層のパターンのエッジラフネスは十分に小さく、図2に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、十分な露光特性を有していることを確認した。そして、本実施例のEUVマスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることを確認した。

### 【0028】

#### (比較例)

本比較例では、前述の塗化クロムからなるバッファー層へのパターン形成に伴い、反射多層膜上に堆積したSiの酸化物の除去を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして反射型マスクを作製した。

得られた反射型マスクに対し、波長13.4nm、入射角5°のEUV光により反射率を測定したところ、露出した反射多層膜上への酸化物の堆積により62

%の低い反射特性を有していた。

このため、図2に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、本比較例で製造された反射型マスクでは十分なスループットは得られないことが判明した。

### 【0029】

#### 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、マスク製造過程で反射多層膜表面に生成した酸化物等の堆積に由来する反射率の低下を防止することができ、EUVマスク等に要求される高精度のパターン露光転写を行うことができる反射型マスクが得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明に係る反射型マスクの製造方法を工程順に示す断面図である。

##### 【図2】

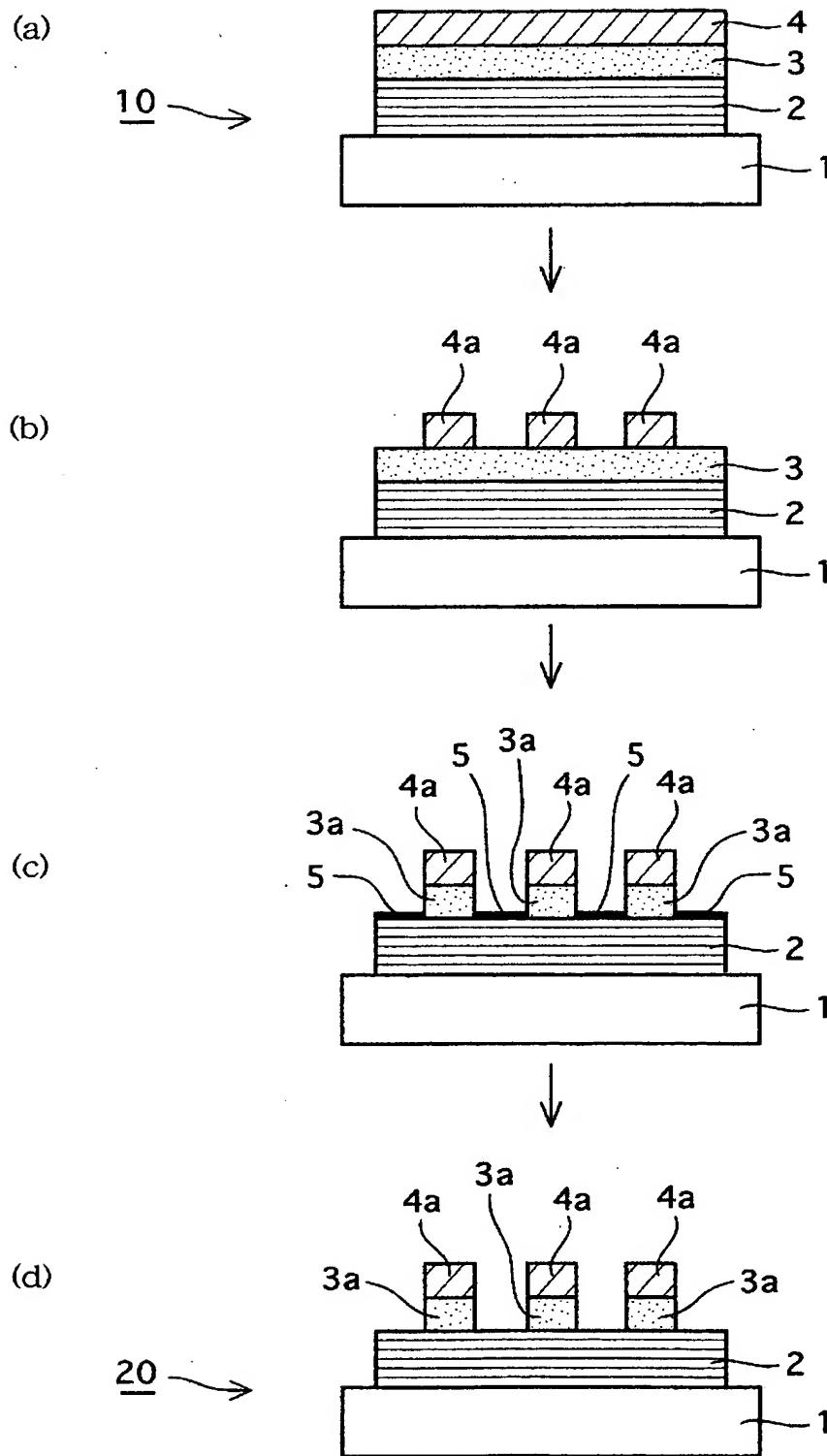
実施例に使用するパターン転写装置の概略構成図である。

#### 【符号の説明】

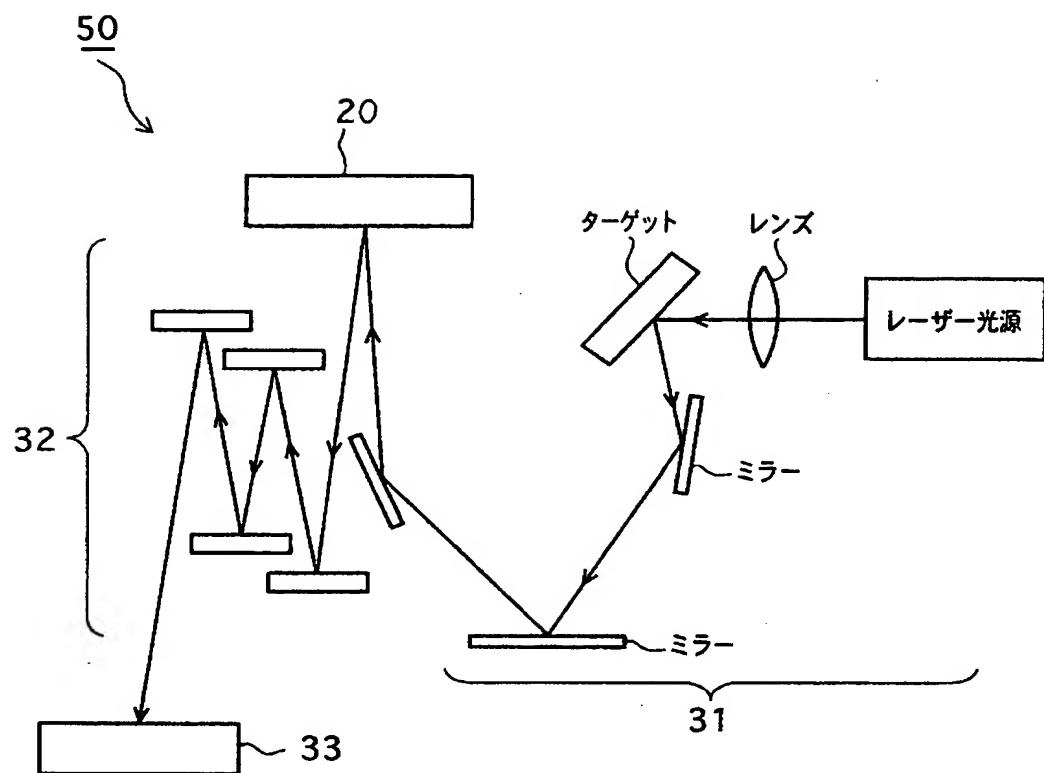
- 1 基板
- 2 反射多層膜
- 3 バッファー層
- 3 a バッファー層パターン
- 4 吸収体層
- 4 a 吸収体パターン
- 5 反射多層膜上に堆積した酸化物の層
- 10 反射型マスクブランクス
- 20 反射型マスク
- 50 パターン転写装置

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マスク製造過程で反射多層膜表面に生成した酸化物等の堆積に由来する反射率の低下を防止することができる反射型マスクの製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1と、基板1上に形成され、露光光を反射する反射多層膜2と、露光光の非反射領域を形成するために反射多層膜2上にパターン状に形成されたバッファー層3a及び吸収体層4aを有する反射型マスクの製造方法であつて、反射多層膜2の最上層の上に隣接して形成されたCr系のバッファー層3に、酸素を含むプラズマプロセスを用いてパターンを形成する工程と、このパターン形成工程を施すことにより、露出する反射多層膜2上に堆積された酸化物の層5を除去する工程とを有する。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-074897
受付番号	50300446048
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 3月20日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 3月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-074897

出願人履歴情報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 2002年12月10日

[変更理由] 名称変更

住所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

氏名 HOYA株式会社